

Effet de la température et du temps de frittage sur les propriétés du ferrite NiCuZn :Co fritté avec le procédé Spark Plasma Sintering (SPS) et réalisation d'une inductance intégrés.

K. Zehani^{1*}, F. Mazaleyrat¹, V. Loyau¹, A. Pasko¹, and E. Labouré²

¹ SATIE, Ecole Normale Supérieure de Cachan, CNRS, Universud
61, avenue du Président Wilson, F94230 Cachan, France

² LGEP, 11 rue Joliot Curie, Plateau de Moulon, F91192 Gif sur Yvette, France

* E-mail: karim.zehani@satie.ens-cachan.fr

Résumé :

Le frittage du ferrite spinelle NiCuZn par le procédé Spark Plasma Sintering a été étudié pour une poudre nanométrique qui a été synthétisée préalablement par voie solide. Les propriétés structurales, diélectrique et magnétique pour ce ferrite ont été étudiées pour différentes valeurs de la température et du temps de frittage. Le matériau est bien densifié pour les différentes températures et temps de frittage. La résistivité du ferrite est assez élevée de l'ordre de $10^7 \Omega m$ pour une température de frittage de 750 °C pendant 5 mn, la permittivité est proche de la littérature pour des températures inférieures à 750 °C et la perméabilité initiale est comprise entre 20 et 250. L'étude du cofrittage du ferrite avec le cuivre a montré que la diffusion à l'interface est très limitée, ce qui a permis de réaliser un composant intégré qui présente une inductance de 0,62 μH mais un facteur de qualité moyen dû au fait que le cuivre est directement noyé dans le ferrite.

Mots clés : Spark Plasma Sintering, Ferrite spinelle, taille de grain, perméabilité et permittivité complexe, composants intégrés, aimantation à saturation, température de Curie, cofrittage.

I. Introduction

Les dernières recherches en électronique de puissance se sont concentrées sur la miniaturisation des cartes électroniques en particulier sur la diminution des tailles des composants. On utilise souvent dans ces derniers des matériaux magnétiques doux, en particulier les ferrites de la famille spinelle. Ces ferrites présentent beaucoup d'intérêt en raison de leur comportement magnétique et de leurs applications dans des dispositifs de l'électronique de puissance allant de la moyenne fréquence (300 kHz à 3 MHz) jusqu'aux hyperfréquences (3 MHz à 20 GHz).

Le ferrite NiZnCu présente de bonnes performances jusqu'à quelques centaines de MHz, grâce à une résistivité élevée [1]. Cependant la température de frittage conventionnelle est trop importante pour le cofrittage avec l'argent ou le cuivre ($T_F = 950^\circ C$) : c'est pourquoi les micros-inductances CMS utilisent un conducteur Ag-Pd. Quelques études ont déjà été faites sur le cofrittage du ferrite avec de l'argent, notamment par TDK en 1992, mais les problèmes liés aux contraintes et à la diffusion n'ont pas permis de réaliser un bon composant [2-3-4]. En ce qui concerne les diélectriques, Yamaguchi [5] a tenté de cofritter des bandes de ferrite NiCuZn avec TiO_2 et a réussi à s'affranchir des fissurations en jouant sur le coefficient de dilatation du ferrite (via le rapport Ni/Zn). En 2005, Hagymasi [6] a essayé sans succès de cofritter un ferrite avec de la silice. En 2005, Töpfer a réalisé des micro-inductances intégrées [7] avec des valeurs d'inductances comprises entre 100 et 1000 μH . En 2008, Wang a mis au point un filtre EMI (Electro-Magnetic Interference) intégré [8] réalisé en cofrittant un ferrite NiCuZn avec deux diélectriques de forte et faible permittivité. Enfin, en 2010, A. Lucas [9] a

réalisé des composants (inductances et transformateurs) cofrittés avec des bandes coulées de ferrites avec un diélectrique et des boucles d'argent sérigraphiées.

Dans cette étude nous intéresserons au cofrittage du ferrite NiCuZn avec du cuivre –qui permet d'éviter le recours aux métaux précieux– en utilisant le procédé SPS [10] et à la réalisation de composants intégrés.

II. Partie Expérimentale :

1. Synthèse :

Différentes poudres d'oxydes Fe_2O_3 , NiO, CuO et ZnO et Co_2O_3 ont été utilisées pour la préparation du ferrite NiCuZn. Le ferrite NiCuZn a été synthétisé en utilisant la technique habituelle de céramique : mélange en jarre des oxydes précurseurs, ajout de Co_2O_3 , calcination à 760 °C pendant deux heures et rebroyage par attrition pendant 30 min. Le rapport molaire a été ajusté pour obtenir la composition suivante $Ni_{0.195}Cu_{0.2}Zn_{0.599}Co_{0.006}Fe_2O_4$.

Le frittage a été réalisé à différentes températures afin de déterminer les conditions optimales pour le frittage du ferrite à basse température de frittage.

2. Caractérisation :

Pour étudier les propriétés structurales et diélectrique, différentes pastilles de $\varnothing 8$ ont été réalisées en frittant par SPS (figure 2,a) entre 650 et 800°C par pas de 50 °C, sous une pression uni axiale de 50 MPa, et sous atmosphère neutre (Argon). Après frittage, les deux faces de chaque échantillon sont polies pour éliminer les résidus apportés par les pistons en graphite.

La structure cristalline des différents échantillons frittés a été étudiée par diffraction de rayons X en utilisant le diffractomètre X'Pert PRO MPD PANalytical. Le rayonnement X est constitué des raies $K_{\alpha 1}$ ($\lambda_{K\alpha 1} = 1.78901 \text{ \AA}$) et $K_{\alpha 2}$ ($\lambda_{K\alpha 2} = 1.7929 \text{ \AA}$) du

cobalt. Le domaine balayé dans cette étude est compris entre 20° et 80° par pas de 0.001°. La densité théorique a été calculée en utilisant la relation (1) donnés par Smit et Wijn [11] :

$$\rho_{théo} = \frac{8M}{N_a a^3} \quad (1)$$

Où M est la masse molaire de l'échantillon, N_a le nombre d'Avogadro et « a » le paramètre de maille qui a été calculé après affinement des spectres par le programme Maud en utilisant la méthode Rietveld. La densité relative (d_r) a été déterminée en utilisant l'équation (2) :

$$d_r = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{théo}} \quad (2)$$

Où ρ_{exp} et $\rho_{théo}$ sont respectivement la densité expérimentale mesurée par la méthode d'Archimède et la densité théorique.

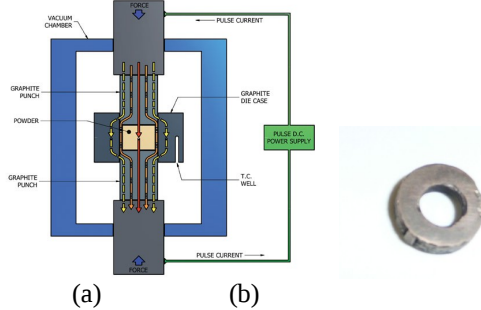


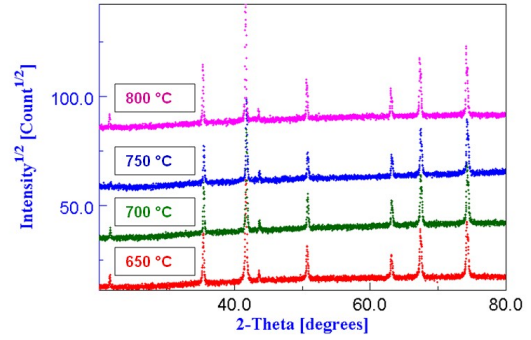
Fig 2 : Spark Plasma Sintering process (SPS) et tores de ferrite synthétisé

Pour déterminer la taille des cristallites pour les différentes températures et temps de frittage, les différents spectres ont été affinés aussi par la méthode Rietveld en utilisant le logiciel Maud (figure 3b)[12]. La résistivité électrique a été mesurée à l'aide d'un multimètre par la méthode des 4 points. La permittivité diélectrique en fonction de la fréquence a été déterminée par spectrométrie d'impédance (HP 4195 B). Pour effectuer les mesures des propriétés diélectriques avant et après recuit, nous avons réalisé un dépôt d'or par *Sputtering* sur les deux faces de chaque échantillon. La perméabilité initiale complexe en fonction de la fréquence pour les différents échantillons a été aussi mesurée grâce à l'impédancemètre (HP4195B). Ces mesures ont été réalisées en cellule coaxiale entre 100kHz et 500 MHz. Les échantillons sont de forme torique ($\varnothing_{ext} = 8$ mm, $\varnothing_{int} = 4$ mm et $h = 3$ mm, figure 2b).

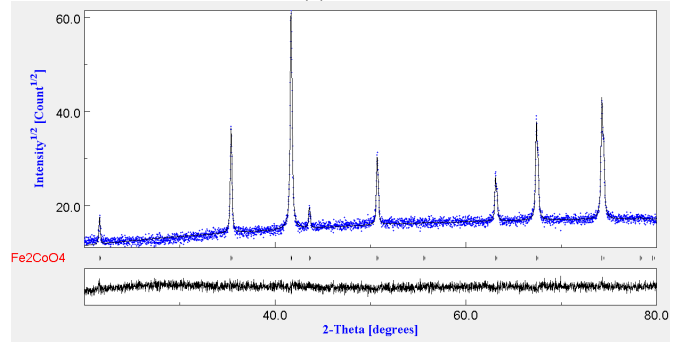
III. Discussion :

1. Propriétés structurales :

La figure 3 (a) présente les diffractogrammes de rayon X pour un frittage d'une durée de 0 min qui montre que la phase spinelle est bien constituée après le frittage au SPS. Après affinement des spectres, la valeur du paramètre de maille de la structure vaut 841,7 pm qui est indépendant du traitement et nous constatons que la taille des cristallites (figure 4) augmente en fonction de la température de frittage alors que le temps de frittage, a peu d'influence.



(a)



(b)

Fig 3. Diffractogramme de rayon X pour les différentes températures de frittage pendant 0 min (a) et spectre affiné par Maud (b).

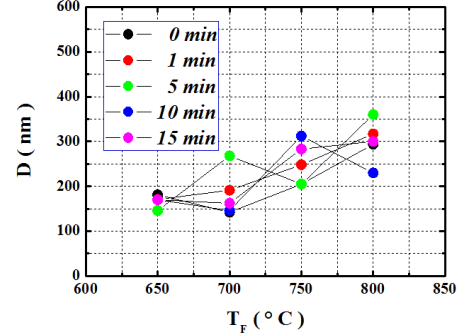


Fig 4. Taille de grain en fonction de la température et du temps de frittage.

2. Densification :

La figure 5 présente la densité relative en fonction de la température de frittage pour les différents temps de frittage. On observe que le matériau est bien densifié, soit une densité relative supérieure à $d_r = 90$ % pour des températures de frittage supérieure à 700 °C et pour les différents temps de frittage.

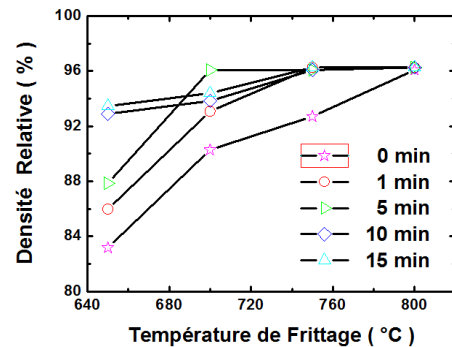


Fig 5. Densité relative en fonction de la température et du temps de frittage.

3. Propriétés diélectriques :

Dans cette partie, nous n'allons étudier que des ferrites bien densifiés (densité relative > 90 %). Nous allons donc étudier les ferrites qui ont été frittés à différentes températures pendant plus de 5 min.

La résistivité électrique et la permittivité diélectrique complexe ont été mesurées avant et après recuit afin de vérifier l'absence de carbone dans le ferrite. La présence du carbone est liée à l'utilisation d'un moule en graphite pour friter sous SPS.

a. Résistivité électrique :

La figure 6 présente la résistivité en fonction du temps de frittage pour différentes températures de frittage avant et après recuit. On remarque bien l'augmentation importante de la résistivité après recuit, ce qui confirme la disparition du carbone et réoxydation de la surface réduite par le carbone. On remarque également la diminution de la résistivité en fonction de la température de frittage. Cette diminution peut être expliquée par le fait qu'une partie des ions Fe^{3+} sont réduits en Fe^{2+} .

b. Permittivité diélectrique :

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés diélectriques de ces ferrites afin de confirmer la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} . Pour effectuer ces mesures, nous avons réalisé un dépôt d'or (une couche d'environ 100 nm) sur les deux faces de chaque pastille. Les propriétés diélectriques ont été étudiées dans une gamme de fréquence comprise entre 1 MHz et 500 MHz à température ambiante. La figure 7 présente les différents spectres de permittivité diélectrique complexe pour différents temps et températures de frittage avant et après recuit (à 500 °C). On observe à la figure 7 (a, c) la décroissance de la partie réelle de la permittivité diélectrique (ϵ') pour les températures de frittage 700 °C et 750 °C. Ceci est expliqué par le fait qu'il reste encore du carbone sur la surface des pastilles. Par contre, après recuit, les figures (b,d) ne montrent pas de variations de ϵ' pour les différents échantillons excepté pour les échantillons frittés à 750 °C (pendant 10 et 15 min) et 800 °C pour lesquels on observe à nouveau la diminution de la permittivité en fonction de la fréquence.

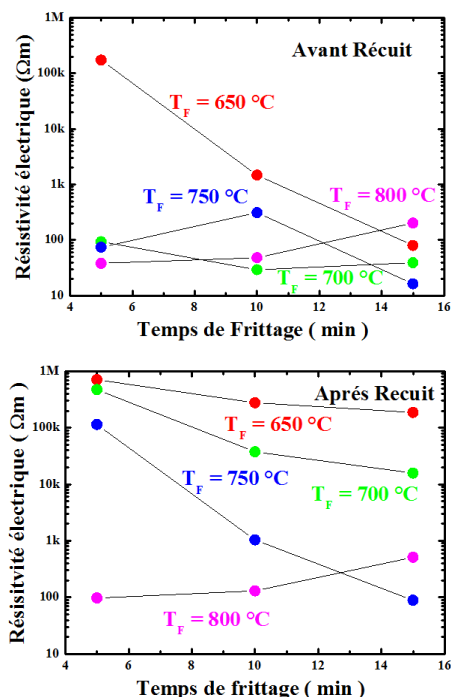


Fig 6. Résistivité électrique en fonction du temps de frittage pour différentes températures de frittage avant et après recuit.

Des résultats similaires ont été observés dans d'autres études [13-14]. Ceci peut être expliqué par la théorie de la polarisation interfaciale prédite par Maxwell [15]. La structure diélectrique du ferrite devrait être divisé en deux parties : des grains ayant une conductivité élevées et des joints de grain qui jouent le rôle d'un isolant. Sous l'influence d'un champ électrique, le déplacement de charges dans les grains est interrompu aux joints de grains. Cela provoque l'accumulation des charges à l'interface, donc l'apparition d'une polarisation interfaciale. A haute fréquence, l'échange d'électrons entre ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ne suit pas le champ appliqué, ce qui entraîne une diminution de la contribution de la polarisation interfaciale, d'où la diminution de la constante diélectrique à haute fréquence. De toute évidence, ϵ' croît en fonction de la température de frittage, puisque le matériau est de plus en plus dense. En effet, la porosité diminue lorsque la taille des grains augmente, ce qui est le cas pour des températures de frittage plus importantes. Les pores agissent comme un matériau isolant, qui crée des obstacles à la polarisation interfaciale et réduit l'accumulation des charges. La diminution de la permittivité en fonction de la fréquence pour des températures de frittage supérieure à 750 °C peut confirmer qu'il y a du Fe^{2+} dans le ferrite spinelle, ceci devra être confirmé par une analyse XPS.

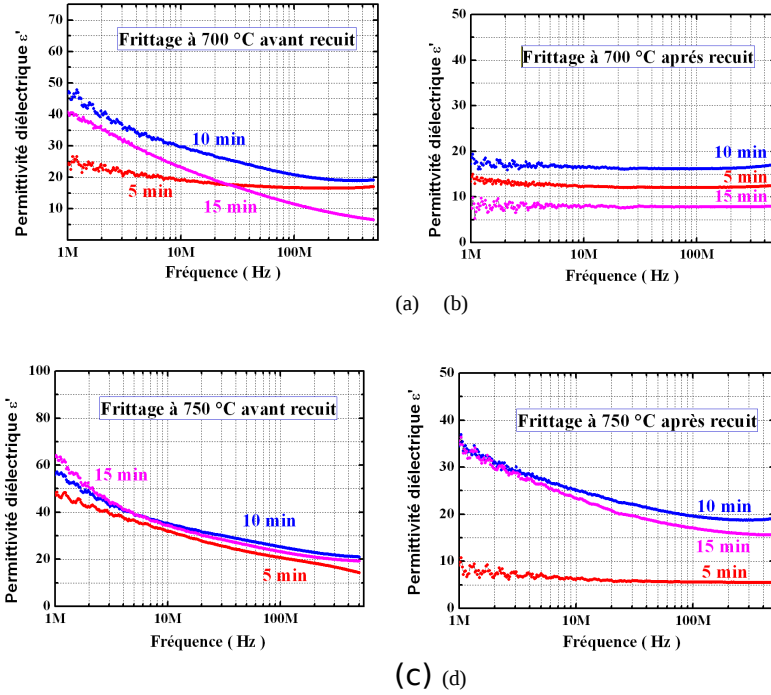


Fig 7 : Partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence pour différents temps de frittage (5, 10 et 15 min) et pour des températures de frittage de (a) 700 °C avant recuit, (b) 700 °C après recuit (c) 750 °C avant recuit et (d) 750 °C après recuit.

4. Propriétés Magnétiques :

a. Perméabilité initiale complexe :

La figure 8 présente les différents spectres de perméabilité initiale pour différents échantillons frittés à 650, 700, 750 et 800 °C. On observe bien une augmentation de la perméabilité initiale complexe en fonction de la température de frittage et du temps de frittage. Cette augmentation est due à la croissance des grains et à l'augmentation de la densité, puisque la perméabilité initiale due au mécanisme de déplacement de parois de Bloch s'exprime par :

$$\mu_i \propto \frac{M_s^2 D}{\sqrt{K}} (1 - p) \quad (3)$$

où M_s est l'aimantation à saturation, K la constante d'anisotropie magnéto-cristalline, D le diamètre moyen du grain et p la porosité intra granulaire [16-17]. Comparativement aux valeurs de perméabilité obtenue par A. Lucas [9] pour des ferrites de mêmes types frittés à 935 °C pendant 2h par frittage classique, nous notons que la perméabilité initiale est beaucoup plus faible, ses valeurs sont comprises entre 20 et 250 alors qu'elle est de 560 par les méthodes conventionnelles. Cela est dû au fait que la taille des grains est très faible diminuant ainsi le nombre de parois dans chaque grain. La fréquence de relaxation f_r de parois, diminue donc pour les différents échantillons lorsque la température de frittage augmente. La figure 8 montre que la partie réelle de la perméabilité initiale est inversement proportionnelle à la fréquence de relaxation f_r , ce qui confirme la loi de Snoek [18]. En Comparant ces

résultats aux valeurs trouvées par A. Lucas pour un frittage à 700 °C, on retrouve le même ordre de grandeur, soit, des valeurs de $\mu_i^* f_r$ comprise entre 4,8 et 5,2 GHz, alors qu'elles sont de 5,5 GHz par les techniques conventionnelles.

b. Aimantation à Saturation :

L'aimantation à saturation a été mesurée en utilisant le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et en mesurant la courbe de première aimantation. Les résultats montrent que la température de frittage n'influe pas trop sur la valeur de l'aimantation à saturation qui est de l'ordre de 0,36 T. Cette valeur coïncide avec les valeurs trouvées par J. Ageron et A. Lucas qui trouvent une aimantation à saturation de 0,44 T pour la même composition.

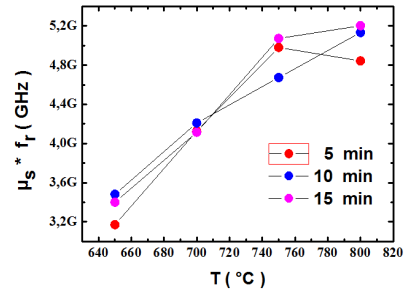


Fig 8. (a) Produit de la perméabilité initiale et de la fréquence de relaxation en fonction de la température de frittage pour différents temps de frittage.

IV. Cofrittage du ferrite avec le cuivre et Réalisation de composants intégrés :

(a)

(b)

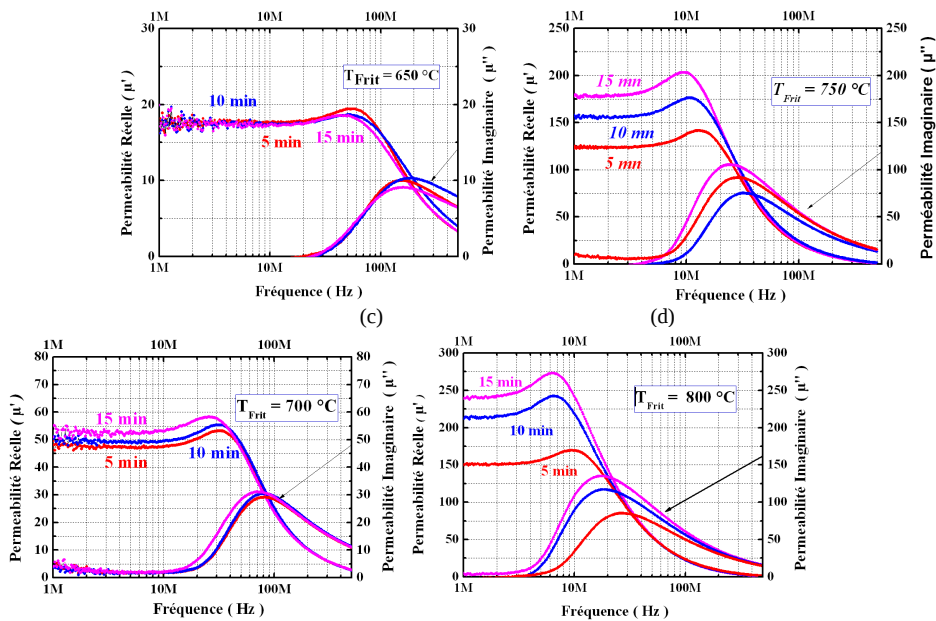


Fig 9. Perméabilité réelle et imaginaire en fonction de la fréquence pour différents temps de frittage (5, 10 et 15 min) et pour des températures de frittage (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C et (d) 800 °C.

a. Cofrittage :

Dans cette partie, nous allons étudier le cofrittage du ferrite avec le cuivre à deux températures, 700 et 850 °C. Pour cela nous avons réalisé deux pastilles par SPS en plaçant une feuille de cuivre entre deux couches de poudres de ferrites et nous avons coupé chaque pastille afin d'observer l'interface ferrite / cuivre au microscope électronique à Balayage (MEB) l'analyse EDS nous permettant d'évaluer la diffusion du cuivre dans la ferrite. La figure 10 présente une micrographie des échantillons cofrittés à 750 °C (a) et 850 °C (b) sous SPS, où on observe bien que la tenue mécanique après cofrittage est très satisfaisante. Les interfaces sont régulières et ne présentent ni délaminages ni fissures.

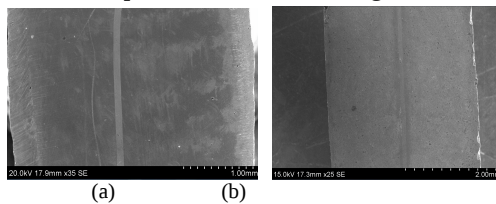


Fig10. Micrographie MEB d'un ferrite cofritté avec du cuivre à 750 °C (a) et 800 °C (b).

La figure 11 présente les deux interfaces ferrite / cuivre / ferrite sur l'analyse EDS. La frontière entre les deux éléments est parfaitement lisible. Donc à la vue de ces analyses, nous pouvons conclure que le cofrittage est parfaitement réussi entre ces deux matériaux pour les deux températures de frittage testées.

b. Réalisation de composants intégrés:

Comme le cofrittage est réussi à 700 et à 850 °C, nous avons réalisé sous SPS un composant intégré

constitué d'une poudre de ferrite et d'un bobinage en

cuivre (figure 12).



Fig 12. Composant intégré.

La figure 13 représente l'inductance ainsi que le facteur de qualité du composant mesuré à l'analyseur du spectre HP 4195 B pour une gamme de fréquence comprise entre 1 MHz et 500 MHz. Nous observons une inductance ($L = 0,62 \mu\text{H}$) constante à basse fréquence, inductance qui passe ensuite par un maximum ($L = 0,74 \mu\text{H}$) à 45 MHz. Le facteur de qualité est égal à 50 jusqu'à 2 MHz, puis il décroît continuellement avec la fréquence.

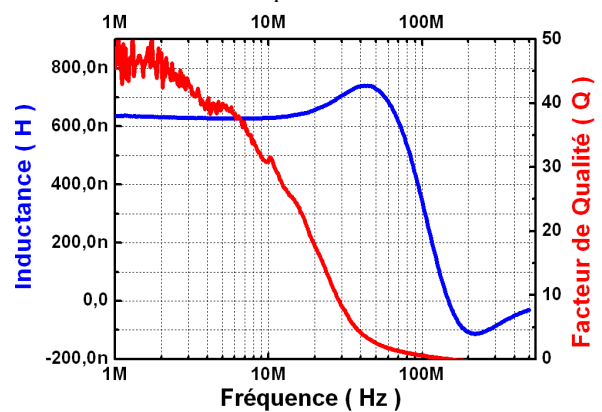


Fig 13. Mesures de l'inductance et du facteur de qualité d'un composant intégré en fonction de la fréquence.

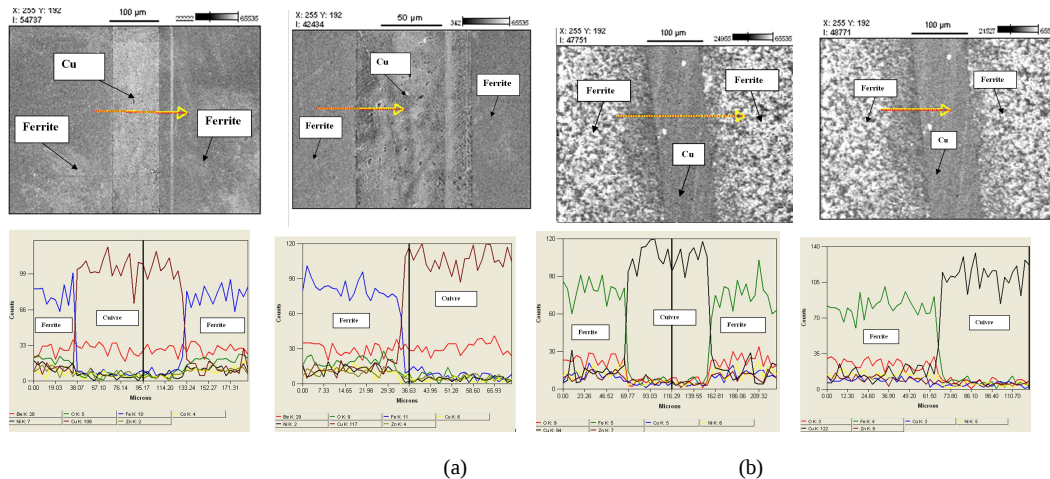


Fig 11. Micrographie MEB et analyse EDS de l'interface Ferrite / cuivre cofritté à (a) 700 °C et (b) à 850 °C.

V. Conclusion :

Le paramètre de maille pour les différents échantillons frittés sous SPS est indépendant de la température et du temps de frittage. La densité relative est supérieure à 90 % pour les échantillons frittés au dessus de 700 °C et la taille de grain augmente en fonction de la température de frittage. La résistivité électrique augmente après recuit, du fait de la disparition du carbone. La diminution de la résistivité en fonction de la température de frittage et de ϵ' confirme bien la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} . L'augmentation de μ' en fonction de la température et du temps de frittage est observée, ceci est dû au fait que la taille de grain augmente. Le cofrittage ferrite cuivre donne de bons résultats avec une interface ferrite / cuivre nette (sans diffusion) et un composant magnétique intégré cofritté par SPS a été réalisé avec des propriétés électriques intéressantes.

REFERENCES

- [1] **J. Ageron**, Thèse de l'INPG, Ferrites Ni-Cu-Zn à basse température de frittage pour composants HF-VHF intégrés, 1999.
- [2] **T. Nakamura, A. Nakano**, Proceeding of the 6th international conference on ferrites, 1198-1201, 1992.
- [3] **A. Ono, T. Maruno, N. Kaihara**, Proceeding of the 6th international conference on ferrites, 1206-1213, 1992.
- [4] **H. Momoi, A. Nakano, T. Sukuki, T. Momura**, Proceeding of the 6th international conference on ferrites, 1198-1201, 1992.
- [5] **T. Yamaguchi, Y. Irisawa, K. Hoshi, H. Kishi**, Effect of coefficient of linear expansion on crack generation in cofired magnetic and dielectric materials, Proceeding of the 8th international conference on ferrites, 2000.
- [6] **M. Hagymasi, A. Roosen, R. Karmazin, O. Dernovsek, W. Hass**, Constrained sintering of dielectric and ferrite LTCC tape composites, Journal of European Ceramic Society n° 25, 2061-2064, 2005.
- [7] **J. Töpfer, J. Mürbe**, Sintering behaviour of Ni-Zn-Cu ferrites for multilayer inductors, Proceeding of the 107th annual meeting of the American Ceramic Society, Baltimore USA, vol 174, 2005.

- [8] **S. Wan, Y. Wu, Y. M. Wang and J.Y. Zhang**, Tape casting of ferrite and dielectric materials for multilayer devices, Proceeding of the 10th international conference on ferrites, 256-258, 2008.
- [9] **A. Lucas**, Thèse de l'ENS Cachan, Etude et mise au point de transformateurs large bande radiofréquence, 2010.
- [10] **M. Tokita**, J. Soc. Powder Tech. Jpn. 30 (1993) 790-804.
- [11] **J. Smit, H. P. J. Wijn**, Ferrites, in: Philips Technical Library, Eindhoven, Netherlands, 1959, pp. 221-245.
- [12] **H. M. Rietvel**, J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 65.
- [13] **T. Jahanbin, M. Hashim, K.A. Mantori**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322, 2684-2689, 2010.
- [14] **Hua Su, Huaiwu Zhang, Xiaoli Tang, Yulan Jing, Zhiyong Zhong**, Complex permeability and permittivity spectra of polycrystalline Ni-Zn ferrite samples with different microstructures, J. Alloys Compd. 481 (2009) 841-844.
- [15] **J. C. Maxwell**, in: Electricity and Magnetism, Oxford University Press, Oxford, 1873.
- [16] **A.A. Sattar, H.M. El-Sayed, K.M. El-Shokrofy, M.M. El-Shokrofy, M.M. El-Tabey**, J. Appl. Sci 5 (1) (2005) 162.
- [17] **A. Globus, P. Duplex**, M. Guyot, IEEE Trans. Magn. 7 (1971) 617.
- [18] **T. Nakamura**, J. Appl. Phys. 88 (1) (2000) 348.